

**УДК 669.162.266.44: 666.3- 431****М.И. РЫЩЕНКО**, докт. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой,**Л.П. ЩУКИНА**, канд. техн. наук, профессор кафедры,**Г.В. ЛИСАЧУК**, докт. техн. наук, профессор кафедры,**Я.О. ГАЛУШКА**, младший научный сотрудник кафедры

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

В.В. ЦОВМА, канд. техн. наук, инженер-технолог

ООО «Церсанит Инвест», г. Новоград-Волынский, Житомирская обл.

КЕРАМИЧЕСКИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ЧУГУНОЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Исследована возможность применения шлаковых отходов, образующихся при выплавке литейного чугуна в вагранках, в технологии получения строительной керамики. Изучены их радиационные свойства, химический и фазовый составы, а также процессы фазовых превращений при термической обработке таких шлаков. Установлена целесообразность выпуска лицевого и клинкерного керамических изделий повышенной механической прочности с использованием ваграночного шлака в качестве упрочняющей добавки. Это позволяет расширить сырьевую базу строительной керамики за счет шлаковых отходов чугунолитейного производства и получать керамические изделия с более высокими потребительскими свойствами. Утилизация указанных отходов способствует также уменьшению техногенного загрязнения всех компонентов окружающей природной среды.

Ключевые слова: ваграночный шлак, утилизация, лицевая и клинкерная строительная керамика, фазовый состав, механическая прочность, упрочняющая добавка, ресурсосбережение, уменьшение техногенного загрязнения.

Значительным резервом ресурсосбережения в производстве керамических строительных материалов является применение промышленных отходов. Несмотря на увеличение масштабов их утилизации в изготовлении строительной керамики, доля отходов отдельных видов, например металлургических шлаков, в общем объеме рационально используемых вторичных материальных ресурсов остается недостаточной.

К металлургическим шлакам относят шлаки черной (доменные, сталеплавильные, ферросплавные, ваграночные) и цветной (медеплавильные, никелевые, алюминиевые) металлургии. Выход шлаков зависит от характера металлургического процесса, типа печей (в черной металлургии) или содержания извлекаемого металла в шихте (в цветной металлургии) и колеблется в пределах от 0,04 до 0,2 т на 1 т тонну выплавляемого металла [1].

Среди отходов черной металлургии для технологии строительной керамики особый интерес представляют шлаки, образующиеся при плавке литейного чугу-

на в вагранках, – так называемые ваграночные шлаки. В ваграночных печах выход шлаков составляет в среднем 0,1–0,4 т на 1 т металла. Технологический цикл их образования связан с введением в шихту флюсов (карбонатов кальция и магния), наличием золы в коксе и песка на железных чушках, а также с химическим и механическим взаимодействиями расплава с огнеупорной футеровкой печи. В состав ваграночных шлаков обычно входят три основных компонента – CaO , SiO_2 и Al_2O_3 . Фазовый состав этих шлаков представлен силикатами и алюмосиликатами кальция и стеклофазой.

В настоящее время ваграночные шлаки утилизируют главным образом в производстве вяжущих веществ, используемых для изготовления строительных материалов (ячеистых бетонов, силикатного кирпича) [2–4]. Кроме того, такие отходы применяют в качестве слоев дорожных одежд и заполнителей в жаростойких бетонах [5, 6], а также в технологии получения искусственных пористых заполнителей [7], облицовочных плиток [8] и стеклокерамических материалов [9]. Возможность ути-

лизации ваграночных шлаков в производстве фасадных керамических материалов исследована недостаточно.

Целью данной работы является изучение физико-химических характеристик ваграночного шлака и установление возможности его применения в технологии лицевой и клинкерной строительной керамики.

Объектом исследований были выбраны лежалые шлаковые отходы плавки чугуна ваграночным способом в ЧАО «Харьковский машиностроительный завод «Плинфа». С помощью методов химического, рентгенофазового и гамма-спектрометрического анализа установлены химический и фазовый составы, а также класс радиоактивности исследуемых шлаков, размолоспособность которых определяли при их помоле в фарфоровой шаровой мельнице с периодическим контролем остатка на сите № 05. Обжиговые свойства образцов шлака и шихт с его добавкой устанавливали по стандартным методикам, принятым в практике испытаний керамического сырья. В качестве основного компонента шихт использован легкоплавкий полиминеральный суглинок Клиновского месторождения (Бахмутский район, Донецкая обл.). Химический состав суглинка приведен в табл. 1.

Данная глинистая порода является полукислым сырьем с высоким содержанием Fe_2O_3 . Как показали результаты петрографических исследований, минеральный состав суглинка представлен гидрослюдой, каолинитом и монмориллонитом с преобладанием гидрослюды, а также примесями кварца, кальцита и доломита. Поскольку число пластичности суглинка равно 14, он относится к умереннопластичным глинистым породам, что предопределяет возможность его использования в технологиях полусухого прессования и пластического формования. Судя по характеристикам суглинка, он представляет собой типичное кирпично-черепичное сырье, используемое в производстве стеновой и фасадной керамики.

При составлении шихт шлак и глину измельчали до их полного прохождения через сита № 05 и № 1 соответственно. Образцы для исследований получали способом полусухого прессования порошков при влажности 8 % и удельном давлении прессования 10 МПа. Далее образцы обжигали в муфельной печи по двум режимам – с нагревом до температур 1000 °С и 1100 °С и последующей выдержкой при этих температурах в течение часа.

При исследовании радиационной опасности шлаков установлено, что в их состав входят ^{40}K и представители радиоактивных семейств ^{226}Ra и ^{232}Th . Согласно показателю суммарной удельной активности естественных радионуклидов, который составил менее 370 Бк/кг, шлаки относятся к первому классу сырья по радиоактивности и могут использоваться в строительстве без ограничений.

Изучение кинетики измельчения шлаков показало, что при исходном размере кусков ~ 2 см этот процесс происходит сравнительно быстро. Уже через час помола шлаков в шаровой мельнице остаток на сите № 05 уменьшился до 55 %, а через четыре часа – до 15 %, что свидетельствует о хрупкости шлаков. Для эффективного измельчения кусков (до частиц размером менее 0,5 мм) достаточно пяти часов. В то же время полного измельчения шлаков не происходит из-за наличия в них большого количества (до 10 % масс.) твердых конгломератов, для удаления которых технологически целесообразно осуществлять просев продукта помола. Следует также организовать помол шлака при его подготовке к производству по замкнутому циклу с отсевом и дополнительным измельчением крупной фракции.

Анализ содержания оксидов в ваграночном шлаке (табл. 2) показал: модуль основности исследуемого шлака равен 1,1 (следовательно, шлак относится к категории основных); он почти наполовину состоит из CaO ; чуть меньшую массовую долю (около 46 %) дают в сумме SiO_2 и Al_2O_3 . Исходя из этого для прогнозирования

Таблица 1 – Химический состав суглинка Клиновского месторождения

Доля компонента в составе исследуемого суглинка, % масс.							
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	п.п.п.
66,28	12,14	3,54	2,17	6,21	0,33	1,78	7,55

Таблица 2 – Химический состав ваграночного шлака

Материал	Доля оксида по результатам анализа, % масс.						
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
Шлак ваграночный	32,5	13,6	48,8	1,6	1,9	0,8	0,8



состава продуктов кристаллизации исследуемых шлаков, прошедших термическую обработку, авторы рассмотрели диаграмму состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, к которой был приведен состав исследуемого шлака.

Химическому составу шлака на указанной диаграмме соответствует точка, которая располагается в элементарном треугольнике $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Это означает, что конечными продуктами кристаллизации будут фазы псевдоволастонита, трехкальциевого дисиликата и геленита. Их образование происходит через промежуточную фазу двухкальциевого силиката $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в узком температурном интервале, что следует из расчета пути кристаллизации шлакового расплава (табл. 3).

Учитывая, что при температуре 1400 °С шлак образует расплав, который, как видно из табл. 3, полностью кристаллизуется при 1310 °С, температурный интервал кристаллизации шлакового расплава составляет 90 °С. Это позволяет отнести исследуемый расплав к быстрокристаллизующимся. Данное его свойство обусловлено высоким содержанием оксида кальция – компонента, повышающего кристаллизационную способность расплава.

С использованием рентгенофазового анализа образцов ваграночного шлака в исходном и термообработанном состоянии установлены фазовые превращения, происходящие в образцах при их нагревании. Фрагменты дифрактограмм, иллюстрирующие изменения фазового состава исследуемого шлака, приведены на рис. 1.

В исходном состоянии ваграночный шлак представляет собой практически аморфный материал (стекло), чем объясняется его хорошая измельчаемость. Температура перехода шлакового стекла в пиропластическое состояние с вязкостью расплава 10^6 Па·с, рассчитанная на основе его химического состава, равна 620 °С. Расчетная температура существования расплава с вязкостью 10^2 Па·с – 1050 °С. По классификации сырья, принятой для глин [10], этот шлак можно отнести к легкоплавкому сырью с показателем огнеупорности до 1350 °С.

При нагревании до 1000 °С и 1100 °С шлаковое стекло кристаллизуется с образованием силикатов це-

почечной структуры (воластонита и диопсида) и алюмосиликата каркасной структуры (анортита). Данные об относительном количестве фаз в образцах шлака, определенные на основании расчета интегральных интенсивностей дифракционных пиков кристаллических фаз и аморфной фазы (табл. 4), свидетельствуют об уменьшении доли кристаллических фаз и увеличении доли стеклофазы с повышением температуры обработки образца, что подтверждается также большей остеклованностью поверхности образца, полученного при 1100 °С.

Такие фазовые превращения можно объяснить с позиций физической химии силикатов тем, что волластонит с диопсидом образуют твердый раствор (это предположение согласуется с имеющимися данными о состоянии системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$) [11]. Уменьшение количества диопсида и анортита в образцах, полученных при температуре обжига 1100 °С, может быть связано с растворением данных соединений в расплаве, количество которого вследствие этого увеличивается.

Важно отметить, что SiO_2 находится в продуктах кристаллизации шлака в связанном состоянии, что исключает опасные полиморфные превращения этой фазы, приводящие, как правило, к возникновению термических напряжений при обжиге материалов.

Установленный фазовый состав продуктов термообработки шлаков указывает на их ценность как сырьевых компонентов, которыми можно заменить традиционные отощители в шихте, например кварцевый песок. Вместе с тем шлак способен улучшать спекание материалов (за счет образования расплава) и повышать их механические свойства благодаря армирующему действию синтезируемых кристаллических фаз, в частности волластонита или его твердого раствора с диопсидом.

При исследовании обжиговых свойств шлака были изучены водопоглощение образцов, их средняя плотность, открытая пористость и механическая прочность. Указанные физико-механические свойства были определены и для образцов чистого глинистого сырья. Результаты исследования физико-механических свойств обожженных образцов шлака и суглинка приведены в табл. 5. Ее данные свидетельствуют о том, что образцы шлака, обожженные

Таблица 3 – Путь кристаллизации шлакового расплава

Температурный интервал, °С	Фазовый состав продуктов кристаллизации, % масс.
Свыше 1400	100 – расплав
1400 → 1380	3 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 97 – расплав
1380 → 1315	27 – $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 23 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 50 – расплав
1315 → 1310	42 – $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 38 – $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 20 – расплав
Менее 1310	20 – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 50 – $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 30 – $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

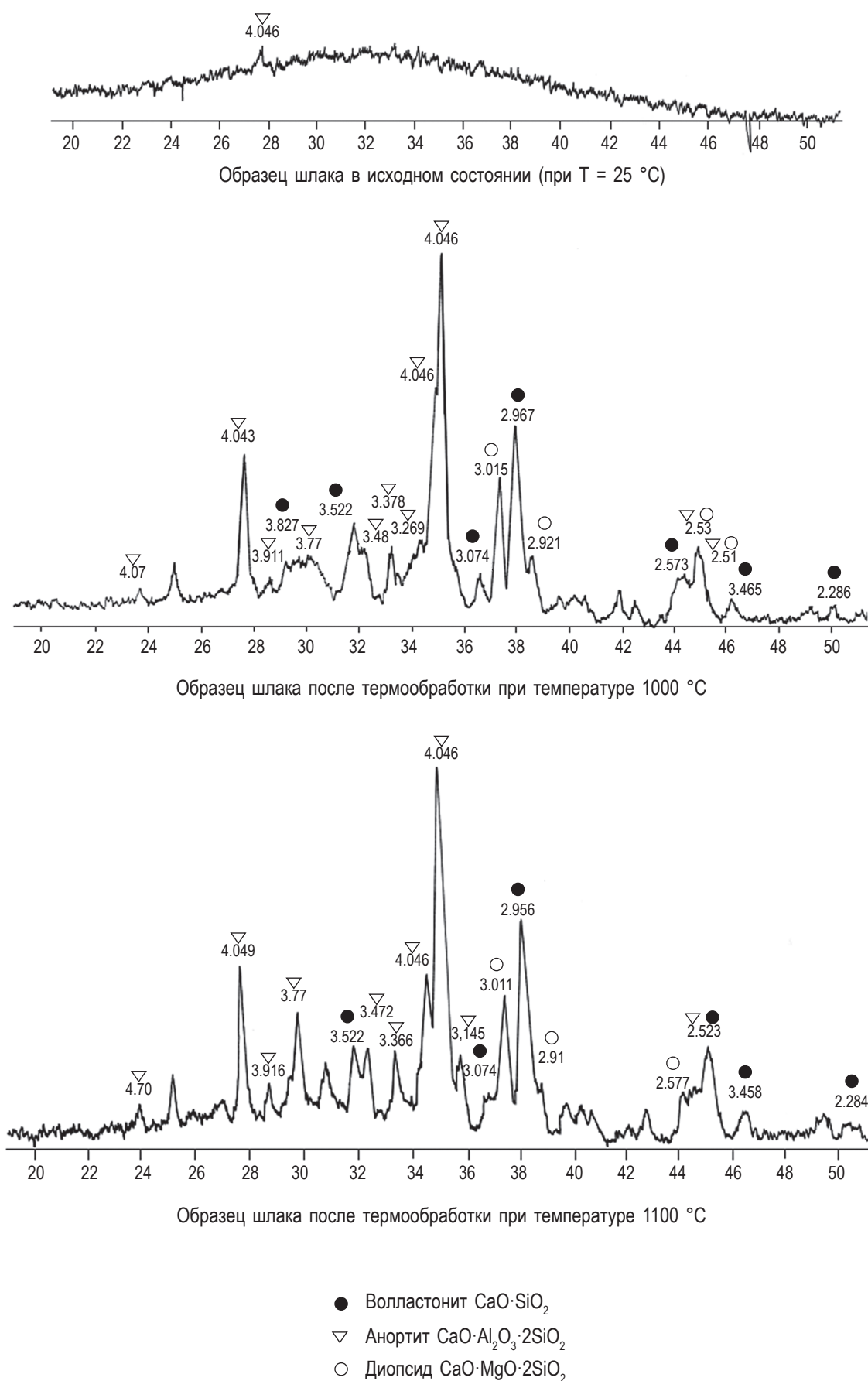


Рисунок 1 – Фрагменты рентгенограмм образцов ваграночного шлака



Таблица 4 – Процентное содержание фаз (расчетное) в образцах шлака после их термической обработки

Наименование фазы	Доля фазы в термически обработанном шлаке, % масс.	
	Температура нагрева шлака, °С	
	1000	1100
Волластонит	13	24
Диопсид	21	7
Анортит	50	42
Стеклофаза	16	27

при температуре 1000 °С, являются пористыми и непрочными. Это объясняется недостаточным количеством расплава в образцах, выполняющего роль связки при обжиге. Механическая прочность образцов шлака, полученных при 1100 °С, возрастает в 10 раз при таком же снижении показателя водопоглощения и существенном уплотнении материала. Значительное влияние температуры обжига на свойства шлака обусловлено отмеченными выше изменениями в фазовом составе шлака.

Для изучения закономерностей воздействия шлака на свойства керамических материалов был проведен полный факторный эксперимент с шихтами на основе суглинка и шлака. Варьируемыми на двух уровнях факторами служили температура обжига (1000–1100 °С) и доля шлака в шихте (10–50 % масс.). Откликами были водопоглощение (В, % масс.) и предел прочности образцов при сжатии (П, МПа). По результатам данного эксперимента получены адекватные уравнения регрессии неполного второго порядка, отражающие зависимость свойств керамических образцов от содержания шлака в шихте (С) и температуры обжига (Т).

Уравнения регрессии с факторами в натуральном масштабе имеют вид

$$В = 61,35 + 1,305 С - 0,05 Т - 0,0012 С \cdot Т,$$

$$П = -19,27 - 5,44 С + 0,055 Т + 0,005 С \cdot Т.$$

Графическая интерпретация этих регрессионных зависимостей приведена на рис. 2.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о положительном влиянии шлаковой добавки к суглинку на спекание материалов, заключающемся в снижении их водопоглощения и повышении прочности. Керамические материалы, обладающие свойствами высокопрочного лицевого кирпича марок М 200 и М 300 и водопоглощением в пределах 6–12 % масс., могут быть получены при содержании шлака в смеси на уровне от 10 до 50 % масс. и температурах обжига 1030–1075 °С. Для достижения указанных свойств при меньших температурах доля шлака в шихте должна быть ограничена 30 % масс.

Использование шлака в качестве добавки дает также возможность получать долговечные материалы со свойствами клинкерного кирпича, однако с меньшим водопоглощением (до 6 % масс.). Такие материалы можно применять не только как фасадные, но и для строительства фундаментов или сводов стен с большой нагрузкой. Получение материалов марки М 300 по механической прочности возможно при любом содержании шлака в пределах исследованных интервалов и температурах обжига 1080–1100 °С. Для изготовления клинкерного кирпича более высокой марки прочности (М 400) добавка шлака в шихту не должна превышать 20 % масс.

Таблица 5 – Физико-механические свойства обожженных образцов шлака и суглинка

Обжиговые свойства образцов при температурах 1000 °С/1100 °С			
Водопоглощение, % масс.	Предел прочности при сжатии, МПа	Средняя плотность, кг/м³	Открытая пористость, %
Ваграночный шлак			
16,8/1,8	7,6/75,9	1770/2350	29,7/4,1
Суглинок			
10/4,4	22,3/33	2060/2200	19,4/7,5

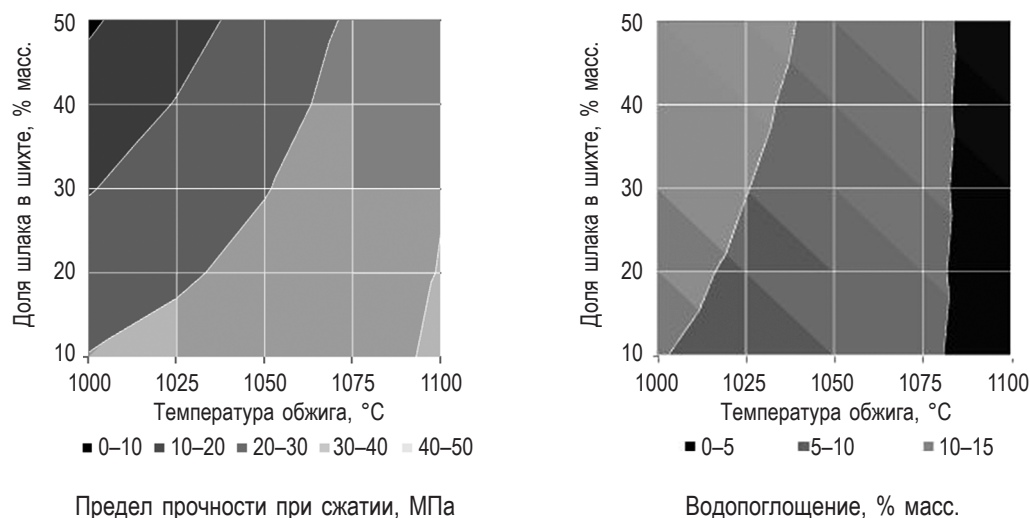


Рисунок 2 – Зависимость свойств керамических образцов от содержания в них шлака и температуры обжига

ВЫВОДЫ

1. По результатам исследования физико-химических свойств ваграночных шлаков установлено, что такие отходы являются высококальциевыми, относятся к первому классу по радиоактивности и могут быть использованы без ограничений.

Ваграночный шлак представляет собой легкоизмельчаемое стекло, которое при нагревании до температуры свыше 1000 °С кристаллизуется с образованием анортитовой, диопсидовой и волластонитовой фаз.

Повышение температуры термической обработки шлака с 1000 °С до 1100 °С приводит к существенному увеличению механической прочности образцов, изготовленных на его основе. Это обусловлено интенсификацией жидкофазного спекания образцов за счет увеличения количества образующегося расплава, а также его кристаллизацией с образованием волластонит-диопсидового твердого раствора цепочечного строения, оказывающего армирующее действие на структуру керамического материала. Такое поведение шлака позволяет рассматривать его в качестве техногенного прекурсора для синтеза упрочняющих фаз при обжиге материалов.

2. Определены технологические параметры (температура обжига шлака и его содержание в шихте), соблюдение которых позволяет получать качественную строительную керамику. Для изготовления высокопрочного лицевого кирпича марки М 200–300 при относительно невысокой температуре обжига (1000 °С) рекомендуемая доля шлака в шихте составляет 10–30 % масс. Для получения клинкерного кирпича марки М 400 с водопоглощением 3–5 % масс. целесообразно использовать

шлак в количестве 10–20 % масс., при этом температура обжига должна достигать 1100 °С.

3. Ваграночные шлаки рекомендуется утилизировать при производстве лицевого и клинкерного строительной керамики, получаемой на основе полиминеральных глин, в качестве комплексной добавки, которая в установленных количествах не только улучшает спекание материалов, но и повышает их механическую прочность (за счет формирования кристаллических фаз упрочняющего действия).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности : учеб.-справ. пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов н/Д : Феникс, 2007. – 368 с.
2. Balaraman R. Utilization of cupola slag in concrete as fine and coarse aggregate / R. Balaraman, S. Ligorla // International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET). – 2015. – Vol. 6, Issue 8. – P. 6–14.
3. Марков А. В. Применение вторичного сырья и модифицирующих присадок для повышения эксплуатационных свойств изделий / А. В. Марков // Вісник ХНТУСТ ім. П. Василенка. – 2015. – Вип. 158. – С. 162–176.
4. Шабанов Д. Н. Физико-механические свойства силикатного кирпича, получаемого на базе отходов литейного производства / Д. Н. Шабанов, В. И. Никитин, А. М. Иваненко // Вестник БНТУ. – 2006. – № 4. – С. 12–14.
5. Колєсніков Д. В. Актуальні питання зменшення техногенного впливу виробничої діяльності підприємств гірничо-металургійного комплексу на довкілля / Д. В. Колєсніков,



- Д. В. Сталинский, В. Д. Мантула // Экология и промышленность. – 2007. – № 3. – С. 4–9.
6. **Семенюк С. Д.** Исследование эффективности использования гранулированного ваграночного шлака в качестве заполнителя для жаростойкого бетона / С. Д. Семенюк, Д. А. Ковширко // Чрезвычайные ситуации : предупреждение и ликвидация. – 2003. – № 2 (12). – С. 64–73.
 7. **Мамедов М. М.** Пористый гравий на основе различных шлаков и слабоспучивающихся камнеподобных глин, высокопрочные легкие бетоны на их основе / М. М. Мамедов, М. М. Мирзоев // Технологии бетонов. – 2014. – № 11 (100). – С. 16–18.
 8. **Наумов В. И.** Утилизация ваграночных шлаков металлургических производств / В. И. Наумов, Ю. И. Наумов, А. Д. Самсонова // Экология и промышленность России. – 2009. – № 10. – С. 33–35.
 9. Пат. 2582152 Российская Федерация. МПК C03B 19/08. Способ изготовления пористой стеклокерамики (варианты) / Мананков А.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет (ТГАСУ). – № 2015115361/03; заявл. 23.04.15; опубл. 20.04.16, Бюл. № 11.
 10. **ДСТУ Б В.2.7-60-97.** Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація. – Чинний від 1997–07–01. – К. : Держкоммістобудування України, 1997. – 12 с.
 11. **Бобкова Н. М.** Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. – Минск : Высшая школа, 2007. – 301 с.

Поступила в редакцию 03.05.2018

Досліджено можливість застосування шлакових відходів, що утворюються під час плавлення чавуну в вагранках, у технології отримання будівельної кераміки. Вивчено їх радіаційні властивості, хімічний і фазовий склад, а також процеси фазових перетворень під час термічного оброблення таких шлаків. Установлено доцільність випуску лицьових і клінкерних керамічних виробів підвищеної механічної міцності з використанням ваграночного шлаку як зміцнювальної добавки. Це дає змогу розширити сировинну базу будівельної кераміки за рахунок шлакових відходів чавуноливарного виробництва і отримувати керамічні вироби з більш високими споживчими властивостями. Утилізація зазначених відходів сприяє також зменшенню техногенного забруднення всіх компонентів навколишнього природного середовища.

Possibility of using slag wastes formed during smelting of foundry iron in cupolas for producing building ceramics was investigated. Their radiation properties, chemical and phase compositions, as well as processes of phase transformations during heat treatment of such slags are studied. It was established expediency of producing finish and clinker ceramic products with increased mechanical strength with using cupola slag as strengthening additive. It enables expanding raw material base of construction ceramics due to slag waste from iron foundries and producing ceramic products with higher consumer properties. Recovery of these wastes also provides reduction of technogenic pollution of all components of the natural environment.

Вниманию авторов, подписчиков, рекламодателей!

Сообщаем о возможности размещения в журнале «Экология и промышленность» рекламных блоков предприятий и отчетов о конференциях и круглых столах по научному профилю издания. Журнал публикует материалы, связанные с памятными датами предприятий и юбилеями известных ученых-металлургов, руководителей. Просим направлять материалы в редакцию заблаговременно.

Стоимость размещения рекламных материалов уточняйте по телефону **(057) 752-12-96** или на сайте **www.energostal.kharkov.ua**